

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 40 299 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 23 C 18/38
C 23 C 18/24

②1 Aktenzeichen: P 44 40 299.6
②2 Anmeldetag: 11. 11. 94
④3 Offenlegungstag: 15. 5. 96

DE 44 40 299 A 1

⑦1 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Nittel, Klaus-Dieter, 60431 Frankfurt, DE; Nuß,
Karl-Heinz, 63263 Neu-Isenburg, DE

⑤4 Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupferüberzügen auf Eisen- und Eisenlegierungsflächen

⑤7 Bei einem Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupferüberzügen auf Eisen- oder Eisenlegierungsflächen arbeitet man mit einer Lösung, die Wasserstoffionen, 5 bis 30 g/l Cu sowie 0,2 bis 5 g/l Mg enthält und vorzugsweise Kupfer und Magnesium mit einem Gewichtsverhältnis von Cu : Mg von (35 bis 5) : 1 aufweist. Die Behandlungsdauer beträgt zweckmäßigerweise 3 sec bis 15 min, die Temperatur der Lösung 20 bis 65°C. Bestandteil der Erfindung ist ein festes Konzentrat zum Ansatz und zur Ergänzung der zur Durchführung des Verfahrens bestimmten Lösung, das zu mindestens 85 Gew.-% aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und MgSO_4 (wasserfrei) mit einem Gewichtsverhältnis von (35 bis 5) : 1 besteht und vorzugsweise zusätzlich maximal 10 Gew.-% Polyglykol und maximal 5 Gew.-% Kochsalz enthält.

DE 44 40 299 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 96 602 020/213

5/28

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupferüberzügen auf Eisen- und Eisenlegierungsflächen mit Hilfe von Lösungen, die Kupfer- und Wasserstoffionen enthalten, sowie ein festes Konzentrat zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, die Kaltverformung von Eisen und Eisenlegierungen dadurch zu erleichtern, daß man auf das zu verformende Werkstück einen Kupferüberzug aufbringt. Derartige Überzüge können stromlos dadurch erzeugt werden, daß die Metalloberfläche mit einer wäßrigen, sauren, Kupferionen enthaltenden Lösung in Kontakt gebracht wird. Um gute und insbesondere haftfeste Überzüge zu erzielen, sind zahlreiche Vorschläge unterbreitet worden, die den Zusatz unterschiedlichster Modifizierungsmittel vorsehen.

Bei dem Verfahren der DE-C-7 14 437 gelangen Verkupferungslösungen zur Anwendung, die neben Kupfer-, Wasserstoff-, Chlorid-, Bromid- und/oder Fluoridionen starke organische Sparbeizen, die das Auflösen des Eisens verzögern, enthalten. Als brauchbare Sparbeizen sind Steinkohlenteerbasen, die aus tierischen Destillaten extrahierten Basen, Aldehydaminreaktionsprodukte, Aldehydketonreaktionsprodukte, zahlreiche Aminosäuren, Alkaloide und deren sulfurierte Derivate genannt.

Weiterhin ist es bekannt, stromlosen Verkupferungslösungen Polyhydroxythiole (US-A-2 410 844) und Glanzbildner bzw. Kornverfeinerungsmittel, wie Kondensationsprodukte von Fettalkoholen, Fettsäuren, Thallöl, Alkylphenolen, Fettaminen, substituierten Thioharnstoffen jeweils mit Ethylenoxid, sowie langkettige organische Amine, reduzierend wirkende Zucker, Abbauprodukte von Zucker (FR-A-1 257 758) zuzusetzen. Weiterhin ist es bekannt, zur stromlosen Herstellung von Kupferüberzügen auf Eisen- und Eisenlegierungen mit einer wäßrigen, sauren, Kupferionen, Chloridionen und organisches Modifizierungsmittel enthaltenden Lösung zu behandeln, wobei als organisches Modifizierungsmittel Acridin und/oder Acridinabkömmlinge eingesetzt werden (DE-B-16 21 291).

Schließlich ist es bekannt, zur stromlosen Kupferabscheidung mit Lösungen zu arbeiten, die Kupfer-, Wasserstoff- und Fluoridionen enthalten und in denen in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl die Fluoridkonzentration als auch die Wasserstoffionenkonzentration innerhalb bestimmter Koordinaten gewählt wird (DE-B-16 21 293).

Trotz der Vielfalt der bekannten Verfahren zur stromlosen Kupferabscheidung treten in der Praxis jedoch immer wieder Probleme auf, indem es nicht oder nicht mit der erforderlichen Sicherheit gelingt, in gleicher Weise helle und haftfeste, gleichmäßig deckende und gut aussehende Kupferüberzüge zu erzeugen. Ein weiteres Problem liegt darin, daß die zur Herstellung der Verkupferungslösungen üblicherweise verwendeten festen Konzentrate eine geringe Rieselfähigkeit aufweisen und damit schwierig zu handhaben sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupferüberzügen auf Eisen- und Eisenlegierungsflächen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist und in der Lage ist, gleichmäßige und haftfeste Überzüge zu erzeugen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derartig ausgestaltet wird, daß man die Oberflächen mit

einer Lösung in Kontakt bringt, die
5 bis 30 g/l Cu sowie
0,2 bis 5 g/l Mg
enthält.

5 Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, in der das Gewichtsverhältnis von Cu : Mg im Bereich von (35 bis 5) : 1 liegt. Ein Gewichtsverhältnis im vorgenannten Bereich führt zu einem optimalen Glanz des erzeugten Überzuges.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Eisen- oder Eisenlegierungsflächen mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich Polyglykol und/oder Kochsalz enthält. Durch den Zusatz von Polyglykol läßt sich eine Verbesserung der Haftfestigkeit des Überzuges erzielen, durch den von Kochsalz eine Vergleichmäßigung des Angriffs auf die Eisen- oder Eisenlegierungsoberfläche erreichen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, für die Behandlung der Eisen- bzw. Eisenlegierungsflächen eine Dauer von 3 sec bis 15 min vorzusehen. Dabei sollte zweckmäßigerweise die Temperatur der Lösung 20 bis 65°C betragen.

Bestandteil der Erfindung ist ein festes Konzentrat zum Ansatz und zur Ergänzung der zur Durchführung des Verfahrens bestimmten Lösung, das zu mindestens 85 Gew.-% aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und MgSO_4 (wasserfrei) mit einem Gewichtsverhältnis von (35 bis 5) : 1 (berechnet als Cu : Mg) besteht.

60 Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung enthält das feste Konzentrat zusätzlich maximal 10 Gew.-% Polyglykol und entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform maximal 5 Gew.-% Kochsalz.

Vor der Applikation der Verkupferungslösung werden die Eisen- oder Eisenlegierungsflächen von Verunreinigungen, insbesondere Rost und Zunder, befreit. Dies geschieht zweckmäßigerweise durch Beizen in Mineralsäure, vorzugsweise durch Beizen in Salzsäure oder Schwefelsäure. Anschließend wird mit Wasser gespült.

40 Sofern die Eisen- oder Eisenlegierungsflächen zusätzliche Verschmutzungen aufweisen, ist es vorteilhaft, dem Beizprozeß eine Reinigungsstufe vorzuschalten.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Kupferüberzüge weisen eine beträchtliche Haftfestigkeit auf und besitzen einen starken Glanz. Ein weiterer Vorzug des Verfahrens ist, daß der Eisenanstieg in der Verkupferungslösung deutlich verlangsamt wird, so daß — ohne daß auf die Eisenkonzentration in der Lösung Einfluß genommen wird — ein größerer Durchsatz an Eisen- oder Eisenlegierungsfläche möglich ist.

Das ebenfalls Gegenstand der Erfindung bildende feste Konzentrat zeichnet sich dadurch aus, daß es selbst nach langer Lagerung gut rieselfähig und mithin leicht handhabbar ist.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

In einer Drahtziehenanlage wurden Stahldrähte mit Salzsäure gebeizt, in kaltem Wasser gespült und in eine Lösung getaucht, die mit
65 27 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
2,4 g/l MgSO_4 (wasserfrei)
55 g/l H_2SO_4 (100%ig) sowie

0,6 g/l Polyglykol

angesetzt worden war. Der Eintrag des Kupfersulfats, des Magnesiumsulfats und des Polyglykols erfolgte mit Hilfe eines vorgemischten Konzentrates. Es betrugen die Temperatur der Lösung 40°C und die Tauchdauer 10 min. Das Gewichtsverhältnis von Cu : Mg lag bei 14,2 : 1.

Die Wirksamkeit der Verkupferungslösung wurde durch Zugabe eines festen Konzentrates, das 90 Gew.-% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 8 Gew.-% MgSO_4 (wasserfrei) und 2 Gew.-% Polyglykol enthielt, sowie durch Zugabe von Schwefelsäure auf den vorgenannten Werten gehalten.

Die nach dem Verfahren behandelten Stahldrähte wiesen einen gleichmäßigen, haftfesten Kupferüberzug mit einem Schichtgewicht von 20 g/m² auf. Die Verkupferungslösung nahm 18,5 g Eisen pro m² durchgesetzter Stahloberfläche auf.

Wurde im Vergleich zum vorgenannten Verfahren eine Verkupferungslösung eingesetzt, die frei von Magnesium war, sonst jedoch die gleichen Gehalte an Kupfersulfat und Polyglykol enthielt und in gleicher Weise angewendet wurde, betrug die gelöste Eisenmenge 22 g/m². Das heißt, ohne Maßnahmen zur Verringerung des Eisengehaltes konnte bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die ca. 1,2-fache Stahldrahtmenge ohne Einbuße in der Qualität mit einem Kupferüberzug versehen werden.

Beispiel 2

Stahldrähte wurden mit Schwefelsäure gebeizt, mit kaltem Wasser gespült und im Durchzugverfahren mit einer Lösung in Kontakt gebracht, die durch Auflösen von 30 kg eines festen Konzentrates, bestehend aus 95 Gew.-% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 4 Gew.-% MgSO_4 (wasserfrei) und 1 Gew.-% NaCl, sowie 55 kg Schwefelsäure (100%ig) in 1000 l Wasser hergestellt worden war. Die Lösung enthielt — als Salz- bzw. Säuregehalt gerechnet

28,5 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
1,2 g/l MgSO_4 (wasserfrei)
0,3 g/l NaCl sowie
55 g/l H_2SO_4 (100%ig).

Das Gewichtsverhältnis Cu : Mg lag bei 30,2 : 1. Die Temperatur der Lösung war auf 60°C eingestellt, die Kontaktdauer betrug 30 sec.

Durch Zugabe des vorgenannten Konzentrates und von Schwefelsäure wurden die Bestandteile der Lösung auf den vorstehend genannten Werten gehalten. Auch in diesem Falle wiesen die Stahldrähte einen gleichmäßigen Kupferüberzug von sehr guter Haftung und beträchtlichem Glanz auf. Das Schichtgewicht lag bei 4 g/m². Die Verkupferungslösung nahm pro m² durchgesetzter Drahtoberfläche 3,7 g Eisen auf.

Im Vergleich zu einer Lösung, die frei von Magnesium war, sonst aber die gleiche Beschaffenheit hatte und in gleicher Weise appliziert worden war, betrug die in Lösung gegangene Eisenmenge 4,4 g/m². Das erfindungsgemäße Verfahren gestattete mithin einen ca. 20% höheren Drahtdurchsatz, ohne daß eine Verschlechterung in der Qualität der erhaltenen Kupferüberzüge auftrat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupferüberzügen auf Eisen- oder Eisenlegierungs-

flächen mit Hilfe von Lösungen, die Kupfer- und Wasserstoffionen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die 5 bis 30 g/l Cu sowie 0,2 bis 5 g/l Mg enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, in der Kupfer und Magnesium in einem Gewichtsverhältnis von Cu : Mg von (35 bis 5) : 1 vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Polyglykol und/oder Kochsalz enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für die Dauer von 3 sec bis 15 min mit der Lösung in Kontakt bringt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung, deren Temperatur 20 bis 65°C beträgt, in Kontakt bringt.

6. Festes Konzentrat zum Ansatz und zur Ergänzung der zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 bestimmten Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 85 Gew.-% aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und MgSO_4 (wasserfrei) mit einem Gewichtsverhältnis von (35 bis 5) : 1 (berechnet als Cu : Mg) besteht.

7. Konzentrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich maximal 10 Gew.-% Polyglykol enthält.

8. Konzentrat nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich maximal 5 Gew.-% Kochsalz enthält.

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY